

EVA对PP/LDPE共混物形态及性能影响的研究*

黄少慧 吴永红

(中山大学高分子研究所)

摘要 从注件直接切片,经铬酸硫酸溶液在80℃下蚀刻120min,用SEM结合X-射线衍射,研究了EVA对PP/LDPE共混物形态与性能影响的原因。得出: EVA对LDPE促进 β -PP晶体生成的作用影响不大,熔融时EVA的增塑作用不利于分散相的微细分散,高PP含量时, EVA起PP与LDPE间界面的粘结及减少应力集中的作用,使冲击强度提高,在高PE含量时, EVA的增塑作用使材料变软。

关键词 乙烯-醋酸乙烯共聚物,聚丙烯,低密度聚乙烯,共混物

前曾报道^[1~3],用乙烯-醋酸乙烯(EVA)作为第三组分,能使聚丙烯(PP)与低密度聚乙烯(LDPE)之间的相容性增加,注件分层现象消失,共混材料的冲击强度获得进一步提高。在这些研究中,主要采用热熔制样,观察了系列样的偏光显微镜图象。为进一步从微观形态了解EVA作用的机理,我们把力学性能测试样直接测X-射线衍射谱,并进行切片蚀刻,用扫描电子显微镜(SEM)进行观察,对比了含EVA 5份的PP/LDPE/EVA三组分体系,和只含PP/LDPE的双组分体系共混物的微观形态,从中获得有关EVA对PP/LDPE共混物形态及性能影响的信息。

1 实验部分

1.1 原料、共混及制样

PP为北京向阳化工厂生产的1300,熔体指数(MI)为0.97, \bar{M}_η 为 30.5×10^4 。LDPE为北京前进化工厂生产,MI为3.19, \bar{M}_η 为 7.5×10^4 。EVA牌号为FLEX P-1045,MI为3.01, VAc含量为16.8%, $[\eta]$ 为0.6~0.7。

共混样中,以PP加LDPE的重量之和为100份,三组分体系中,各共混样中均加入5份EVA。

物料组分机械混合后,经挤出机造粒,无补加稳定剂。用螺杆预塑注射机注塑出力学性能测试标准试样。

本文1992年3月9日收到

* 黄月娥参与了注样和力学性能测试工作,特此致谢

1.2 性能及结构测定

所有力学强度测试,均在室温下按有关GB标准进行。未断裂的试样,均以屈服值表示其强度。

X-射线衍射用日本Shimadzu XD-3A型X射线衍射仪,直接用弯曲强度测试标准试条进行测定。

SEM观察形态:从X-射线衍射测定后的棒条中部切取试样,用铬酸-硫酸溶液^[4],在80℃下蚀刻120min,经洗净、凉干、喷金,用日立S-520型扫描电子显微镜观察。为了不影响界面状态,蚀刻前试样未用10%的双戊烯-水乳油液溶胀处理,故蚀刻时间增长。

2 结果及讨论

2.1 PP/LDPE双组分注样的SEM形态

在前文^[3]中,我们观察形态的试样,是从力学性能测试样中切取薄片,经210℃熔融,急冷结晶而得。急冷的目的,是为了避免在高温停留产生组分的相分离,使更接近原样的状态。熔融结晶,是文献中常见的研究相态所采用的制样方法,极少考虑其与真实体系的区别。为更直接观察注样的SEM形态,并与PP/LDPE/EVA三组分体系在同一条件下进行形态对比,本文采用直接切片,且不经溶胀处理的直接蚀刻法,重新对各种进行观察。各试样的SEM观察结果见图1。

在PP成均匀连续相的情况下(LDPE≤20份),LDPE以小颗粒分布在PP中,两种方法制样形态差别不大,见图1a和c。但在LDPE≥30份以后,直接切样法显示出热熔制样中未见到的现象,即试样中两组分中的连续相片层,均有沿料流取向,见图1d及e。对比不同制样法所得试样的SEM形态可见^[2,3]。

(1)热熔恒温结晶制样法能得到较完善的结晶形态;

(2)采用短时间热熔,迅速冷却,组分的重凝聚现象不明显,可以反映两组分的分散情况,但取向状态消失,若是在熔融状态下长时间停留,则会发现PP与LDPE分开和各自凝集的现象^[3];

(3)直接切样法能保留材料中的取向状态,应是最接近注样的真实形态。对PP/LDPE共混物,在80℃下蚀刻120min也不会导致取向状态的消失。经多次对比,此条件最能清晰揭示组分的分布状态。

2.2 PP/LDPE/EVA三组分注样的SEM形态

观察加入5份EVA的三组分共混体系注样的SEM形态可见,当PP/LDPE/EVA=90/10/5时(图1f),同样可见布满小圆孔的PP晶体结构,但PP晶体中的小圆孔密度不如PP/LDPE=90/10(图1g),且明显出现了较分离的片层结构。层间空隙,应是被蚀刻去的无定形PP、EVA、及包在其中的LDPE。片层较分离,且层上孔穴较少的现象在整个三组分系列中均存在。图1h(PP/LDPE/EVA=50/50/5)是LDPE已转为连续相的情况,PE亦成为片层结构,层距比图1e宽,层上孔穴更少。因此EVA

的作用,并非是一如增溶剂那样,使分散相分得更细,反而是有利于PP和PE两组分的自凝聚。

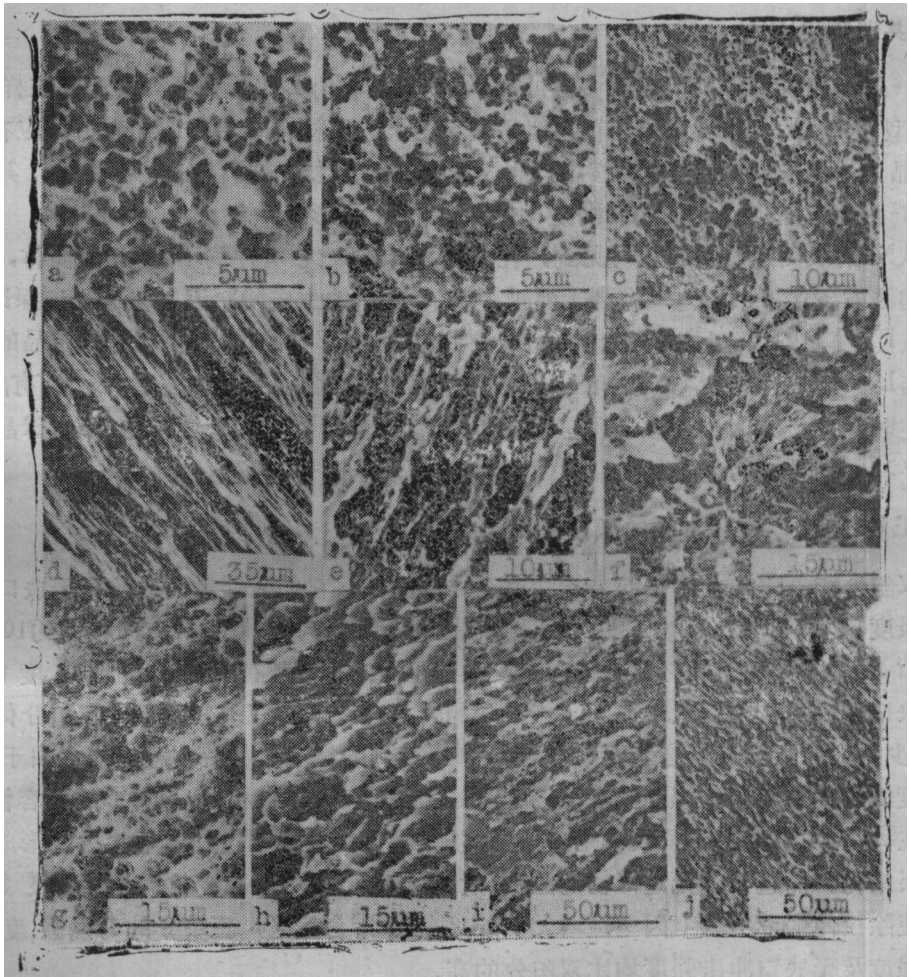


图1 PP/LDPE/EVA共混物的SEM形态

Fig 1 The SEM morphologies of PP/LDPE/EVA blends

PP/LDPE/EVA的比例为:

- | | |
|--------------------|--------------------|
| a. 80/20/0 (热熔制样), | b. 70/30/0 (热熔制样), |
| c. 80/20/0, | d. 70/30/0, |
| e. 50/50/0, | f. 90/10/5, |
| g. 90/10/0, | h. 50/50/5, |
| i. 80/20/5, | j. 60/40/0, |

当PP/LDPE/EVA = 80/20/5时,蚀刻样呈现出疏松煤渣状形态,出现了片层取向现象,(图1i)相似于双组分体系PP/LDPE = 70/30的情况。对比其它试样的SEM形态,如图1h与图1j,也表明加入5份EVA,形态与双组分中多加10份LDPE的试样更相似。

我们的工作表明⁽⁶⁾,塑化作用会使PP与LDPE倾向于分离。因此,共混物中层状

结构的形成,应与熔融状态下EVA有较强的增塑作用有关。由于分子链运动能力增大,有利于削弱剪切力导致的强制分散。

2.3 共混物中PP的晶型

X-射线衍射测定表明,大多数的PP/LDPE和PP/LDPE/EVA共混物试样中均存在有 β 型PP结晶,与EVA是否存在似乎关系不大,试样中存在有取向应力,应有利于 β 型PP晶体的生成^[6]。SEM观察中,也同样观察到 β 型球晶的存在,见图1f,其中部是PP的 β -晶的球晶形态,而四周则是PP的 α -晶的球晶形态。

从X-射线测定结果中也可见到,在两批试样中,纯PP样均不存在 β 型晶体,表明在相同的注射条件下,LDPE有利于促进PP的 β -晶体的生成,原因尚待进一步探讨。

在PP/LDPE双组分体系样中,未观察到象图1f那样的清晰的PP的 β -结晶的形态,可能与LDPE使PP晶体破碎得较利害有关。但在熔融恒温结晶的条件下,当有 β 型成核剂存在时,双组分体系能形成形态很清晰的 β 型球晶,LDPE主要存在于 β 型球晶的晶层之间^[7],但能渗入 α 型球晶的晶片内,与图1f所示的情况较相似。

2.4 EVA对力学性能影响的原因分析

双组分和三组分共混物的力学性能对比见图2。它们区别最明显的是无缺口试样的冲击强度。EVA的加入,使冲击强度峰值提高,峰位向PE量少的方向移动约10%。其后,随着PE含量增加,材料明显变软,虽冲不断,但屈服值变少。弯曲强度的屈折点,缺口试样冲击强度从低值向高值转变的转折点,均为三组分体系比双组分体系移向PE减少约10%的位置,这些现象均与SEM观察到的微观结构变化相对应。由于EVA的结晶度低,主要与PP的无定形区相容,而其组成与PE又较相似,与PE的相容性亦好,因而在EVA的周围形成了较富无定形物的集结区,在蚀刻过程中被除去,形成观察到的片层结构。而这一富无定形物的区域,对缓解应力集中,减少材料脆性有良好的作用。使除拉伸强度稍低(因塑性增大)外,在高PP含量区,三组分的弯曲强度,缺口冲击强度及无缺口冲击强度均比双组分的高。

我们的其他工作亦表明,EVA可做PP片、管材胶粘剂的主要成份。因此,在PP/LDPE/EVA三组分共混物中,EVA的作用,可以认为主要是起PP与PE间界面粘结作用,及减少应力集中的增韧作用,在高PP含量的情况下使材料性能获得综合增强。

从图1f也可以看到,虽然球晶间被蚀刻去物质(无定形PP、EVA、LDPE)较多(空穴较大),但球晶间仍然有着很好的联系,中部的PP的 β -球晶与四邻的PP的 α -球晶之间也是相互联结的,与熔融法制样的情况相一致^[7]。正是由于刚性结晶架构与柔韧性材料的相互结合,使力学性能得到提高。但在LDPE含量高时,由于EVA增塑效应的影响,材料虽韧,但过于软。

3 结 论

(1) 采用由制件直接切取试样,不经任何溶剂处理的铬酸-硫酸蚀刻法,SEM观察中能看见PP/LDPE共混体系的微观分散情况外,并能见到加工过程形成的取向状

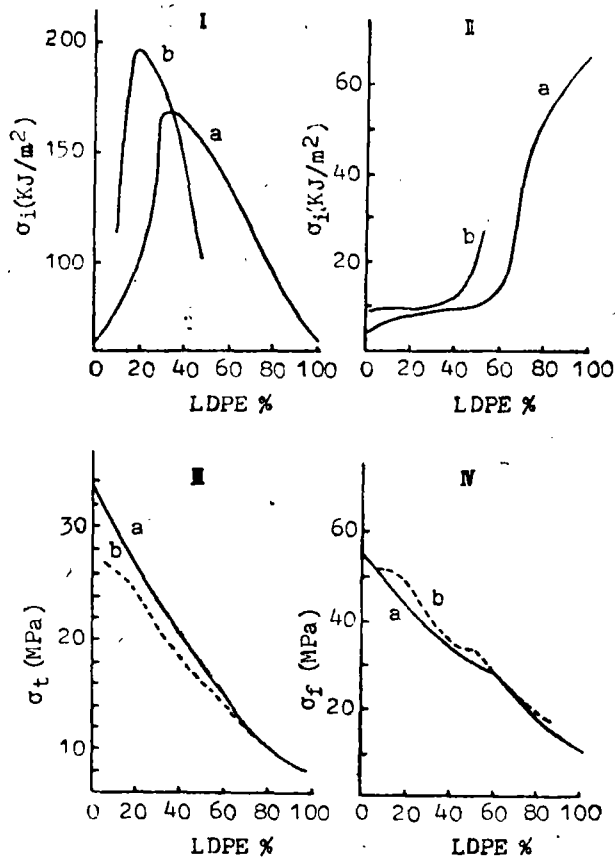


图2 共混物的无缺口(I)、有缺口(II)的冲击强度和拉伸(III)、弯曲(IV)强度
a: PP/LDPE双组分共混物 b: PP/LDPE/EVA三组分共混物

Fig 2 The un-notched (I) and notched (II) impact strengths, tensile (III) and bending (IV) strengths

态, 比经热熔融处理好。要形态清晰, 注件样需在80℃下, 蚀刻120min。

(2) EVA加入PP/LDPE共混物中, 不能使分散相分得更细, 反而是有利于两组分的自凝聚, 在注件中出现较双组分更明显的层状结构, 表明熔融状态下EVA具有较强的增塑作用。5份EVA对共混物形态的影响, 相似于双组分体系中多加10份LDPE的作用。

(3) 共混物注件中大多数存在PP的 β -结晶, 与是否有EVA关系不大, 其产生主要在于取向应力。但同批加工条件下的纯PP均不生成 β 型结晶, 表明LDPE对PP的 β -晶的生成有促进作用。

(4) EVA对力学性能的影响包括三方面: 在高PP含量, PP结晶能形成刚性架构时, EVA起PP与LDPE间界面粘结及减少应力集中的作用; 在高PE含量时, EVA主要起增塑作用使材料变软。

参 考 文 献

- 1 潘鉴元, 黄少慧, 林少琨, 黄月娥. 聚丙烯加工应用, 1980(3): 1~11
- 2 潘鉴元, 黄少慧, 冯元公等. 中山大学学报(自然科学版), 1980(3): 69~77
- 3 黄少慧, 林少琨, 黄月娥, 潘鉴元. 广东塑料, 1984(1): 1~8
- 4 潘鉴元, 林少琨, 黄少慧. 中山大学学报(自然科学版), 1982(2): 70~74
- 5 黄少慧. 广东塑料, 1982(4): 17~21
- 6 黄少慧. 高分子学报, 1991(2): 134~142
- 7 黄少慧, 李似楚. 高分子材料科学与工程, 1990(4): 48~55

Influence of EVA on the Morphologies and Properties of PP/LDPE Blends

Huang Shaohui* Wu Yonghong

Abstract Two serieses of PP/LDPE and PP/LDPE/EVA blends were investigated by means of WAXD and SEM, and the influence of EVA on the morphologies and properties were discussed. The results showed that EVA had no effect on the formation of β -PP crystals. The plasticization of EVA was unfavourable to forming fine dispersion for the discontinuous phase in the blends. The EVA mainly played an adhesive role in the interfaces of PP and LDPE, and decreased the stress concentration. Both these enhanced the impact strength of PP/LDPE/EVA blends with higher content of PP. However, as the LDPE content in the blends was higher, the materials were softer, because of the plasticization of EVA.

Keywords EVA, PP, LDPE, blend

* Institute of Polymer Science, Zhongshan University